

特開平4-308819

(43) 公開日 平成4年(1992)10月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/15	5 0 7	8807-2K		
C 0 8 F 228/02	M N R	7242-4 J		
C 0 8 K 3/22	K A E	7167-4 J		
3/28	K A G	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 有 請求項の数22(全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-343592	(71) 出願人	590002954 ビービージー インダストリーズ, イン コーポレーテッド アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバ ーグ, ワン ビービージー プレース (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)12月25日	(72) 発明者	クオ - チュアン ホ アメリカ合衆国ペンシルバニア州アリソン パーク, ウェスト ウインド ドライブ 3123
(31) 優先権主張番号	6 3 3 8 9 5	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(32) 優先日	1990年12月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 3 3 8 7 0		
(32) 優先日	1990年12月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 3 3 8 9 3		
(32) 優先日	1990年12月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

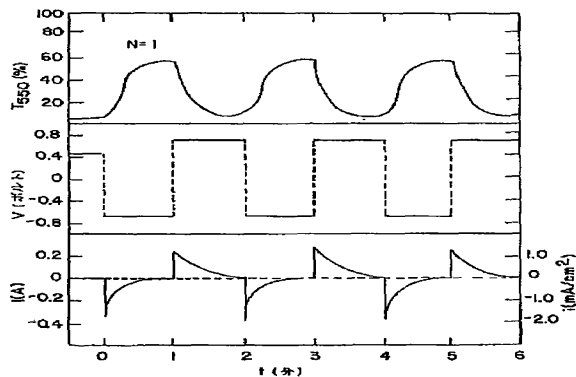
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固相エレクトロクロミック物品

## (57) 【要約】

【目的】 気泡を発生する望ましくない反応を受けない低電圧で作動することができる大面積に適した迅速なスイッチング作動を有するエレクトロクロミック装置。

【構成】 第一透明基体、透明導電性電極材料、透明エレクトロクロミック材料、透明プロトン伝導性重合体電解質、透明補足エレクトロクロミック材料、及び透明導電性対電極材料を具えた電場に応答して透過率が変化する物品。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電場に応答して透過率が変化する物品において、

- a. 第一透明基体、
- b. 透明導電性電極材料、
- c. 透明エレクトロクロミック材料、
- d. 透明プロトン伝導性重合体電解質、
- e. 透明補足エレクトロクロミック材料、及び
- f. 透明導電性対電極材料、

を具えた可変透過性物品。  
【請求項2】 導電性材料が、酸化錫、酸化インジウム、及びそれらの混合物からなる群から選択され、透明エレクトロクロミック材料が酸化タングステン及び酸化モリブデンからなる群から選択され、補足エレクトロクロミック材料が、フェロシアン酸第二鉄であり、透明基体がガラスであり、重合体電解質が、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリ（スチレン-スルホン酸）、ポリビニルスルホン酸、及びフッ素化共重合体からなる群から選択される請求項1に記載の物品。

【請求項3】 エレクトロクロミックセルに用いるための安定なプロトン伝導性共重合体電解質において、

- a. ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム及びフッ化ビニルスルホンからなる群から選択された第一単量体、及び
- b. ビニルピロリジノン、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、及びイソブチレンからなる群から選択された第二単量体、の反応生成物からなる共重合体電解質。

【請求項4】 第一単量体がビニルスルホン酸ナトリウム及びフッ化ビニルスルホンからなる群から選択され、第二単量体がN-ビニル-2-ピロリジノンである請求項3に記載の共重合体。

【請求項5】 第三単量体を更に含む請求項3に記載の共重合体。

【請求項6】 第三単量体がスチレンスルホン酸ナトリウムである請求項5に記載の共重合体。

【請求項7】 エレクトロクロミックセルに用いるための安定なプロトン伝導性共重合体電解質を製造する方法において、

- a. ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム及びフッ化ビニルスルホンからなる群から選択された第一単量体と、ビニルピロリジノン、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、及びイソブチレンからなる群から選択された第二単量体とを溶液中で一緒にし、
- b. 前記溶液に遊離ラジカル開始剤を添加し、そして
- c. 交互共重合体を形成する、諸工程からなる共重合体

電解質の製造方法。

【請求項8】 第一単量体がビニルスルホン酸ナトリウムであり、第二単量体がN-ビニル-2-ピロリジノンであり、遊離ラジカル開始剤がアゾビスイソブチロニトリルである請求項7に記載の方法。

【請求項9】 第三単量体を第一及び第二単量体と一緒にする請求項9に記載の方法。

【請求項10】 第三単量体がスチレンスルホン酸ナトリウムである請求項9に記載の方法。

10 【請求項11】 電場に応答して透過率が変化する物品において、

- a. 透明基体、
- b. 透明導電性電極、
- c. 透明エレクトロクロミック層、
- d. 透明導電性対電極、及び
- e. 前記電極と対電極との間にあって前記エレクトロクロミック層と接触した透明プロトン伝導性電解質で、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム及びフッ化ビニルスルホンからなる群から選択された第一単量体と、ビニルピロリジノン、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、及びイソブチレンからなる群から選択された第二単量体との交互共重合体反応生成物である透明プロトン伝導性電解質、を具えた可変透過性物品。

20 【請求項12】 第一単量体がビニルスルホン酸ナトリウム及びフッ化ビニルスルホンからなる群から選択される請求項11に記載の物品。

30 【請求項13】 第二単量体がN-ビニル-2-ピロリジノンである請求項12に記載の物品。

【請求項14】 共重合体が第三単量体を含む請求項11に記載の物品。

【請求項15】 第三単量体がスチレンスルホン酸ナトリウムである請求項14に記載の物品。

【請求項16】 a. 透明ガラス基体、

- b. 透明金属酸化物電極、
- c. 透明酸化タングステンエレクトロクロミック層、
- d. 透明対電極、及び
- e. 透明ビニルピロリジノン・硫酸ビニルプロトン伝導性共重合体電解質、を具えた請求項11に記載の物品。

40 【請求項17】 金属酸化物が、酸化錫、酸化インジウム、及びそれらの混合物から選択され、対電極が金属格子からなる請求項16に記載の物品。

【請求項18】 電場に応答して透過率が変化する物品において、

- a. 透明基体、
- b. 導電性電極部材、
- c. 前記導電性電極部材と接触した透明エレクトロクロミックフィルム、
- d. 前記エレクトロクロミックフィルムと接触したイオ

ン伝導性重合体、

e. 前記イオン伝導性重合体と接触した金属格子対電極、

f. アクリルアミドプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体からなる、前記金属格子上下の地被覆、を具えた可変透過性物品。

【請求項19】 透明基体がガラスであり、導電性電極部材が酸化インジウム、酸化錫、及びそれらの混合物からなる群から選択された透明フィルムであり、透明エレクトロクロミックフィルムが、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属ハロゲン化物、セレン化物、テルル化物、クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、ニオブ酸塩、 tantalum酸塩、チタン酸塩、及び錫酸塩からなる群から選択されたエレクトロクロミック材料からなり、イオン伝導性重合体がアクリルアミドプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体からなり、更に前記金属格子対電極に隣接して第二透明基体を有する請求項18に記載の物品。

【請求項20】 電場に応答して透過率が変化する物品において、

a. 透明ガラス基体、

b. 前記基体上に付着された導電性電極部材、

c. 前記導電性電極部材と接触した透明エレクトロクロミック酸化タングステンフィルム、

d. 前記エレクトロクロミックフィルムと接触したイオン伝導性重合体層、及び

e. 前記イオン伝導性重合体と接触した、アクリルアミドプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体で被覆された銅格子対電極、を具えた可変透過性物品。

【請求項21】 電場に応答して透過率が変化する物品において、

a. 透明基体、

b. 透明導電性電極材料、

c. 透明エレクトロクロミック材料、

d. 透明電解質、

e. 一般式  $[M^1]_4[M^2(CN)_6]_3$  (式中、 $M^1$  はインジウム、ガリウム、ガドリニウム、ランタン、ニッケル、銅、及びバナジウムからなる群から選択され、 $M^2$  は鉄及びルテニウムからなる群から選択される) の透明補足導電性材料、を具えた可変透過性物品。

【請求項22】 補足導電性材料が、ヘキサシアノ鉄酸(II) インジウム(III)、ヘキサシアノ鉄酸(II) ガリウム(III)、ヘキサシアノ鉄酸(II) ガドリニウム(III)、及びヘキサシアノ鉄酸(II) ランタン(III) からなる群から選択され、透明基体がガラスであり、透明導電性電極材料が酸化錫、酸化インジウム、及びそれらの混合物からなる群から選択され、エレクトロクロミック材料が酸化タングステンであり、透明電極が、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、

ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリビニルスルホン酸、及びフッ素化共重合体からなる群から選択されたプロトン伝導性重合体電解質であり、補足導電性材料がヘキサシアノ鉄酸(II) インジウム(III) である請求項1に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般に電場に応答して透過率が変化するエレクトロクロミック装置の分野に関する、特に重合体電解質を組み込んだ固相エレクトロクロミック装置の分野に関する。

【0002】 〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕 エレクトロクロミック装置は、デジタル時計、計算機等の如き物品の文字数字式ディスプレイパネル用として提案されている。エレクトロクロミックセルに適当な電圧を印加することにより形成されるエレクトロクロミック像は、作動電圧を切った後、一般に逆極性の適当な電圧を印加することによって消されるまで、有用な時間持続する。

【0003】 慣用的エレクトロクロミックセルは、永続的エレクトロクロミック材料、即ち、与えられた極性の電場の印加に応答して高透過率非吸収性状態から低透過率吸収性又は反射性状態へ変化し、電場を切った後、好ましくは逆極性の電場を印加してその材料を高透過率状態へ戻すまで、その低透過率状態を維持する材料の薄いフィルムを含んでいる。エレクトロクロミックフィルムは、イオン伝導性材料の層とイオン伝導性の接触、好ましくは直接物理的に接触している。イオン伝導性材料は、固体、液体、又はゲルで、好ましくは重合体層にすることができ、エレクトロクロミックフィルムとイオン伝導性層は二つの電極の間に配置されている。

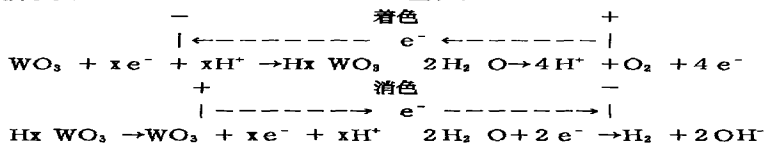
【0004】 二つの電極を通して、電圧を印加すると、イオンはイオン伝導性層を通して移動する。エレクトロクロミックフィルムに隣接した電極が陰極の場合、電場の印加によってフィルムの暗化が起きる。極性を反対にすると、エレクトロクロミックの性質は逆になり、フィルムは高透過率状態へ逆転する。典型的には、エレクトロクロミックフィルム、例えば、酸化タングステンは、一方の電極を形成する酸化錫の如き導電性フィルムで被覆されたガラス基体上に付着される。従来の対電極は、典型的には、同様な酸化錫被覆ガラス基体又は金属板によって裏打された炭素紙構造体であった。

【0005】 この慣用的エレクトロクロミック装置構造体はデジタル時計の如き物品のデーター表示器としては許容出来るかもしれないが、窓の如き大きな透明物品には適さない。不透明な炭素紙対電極を酸化錫、酸化インジウム、又は金の如き薄い伝導性フィルムで置き換えてもよいが、これらの薄膜電極は横方向の電気抵抗を示し、そのため装置の表面積が増大した時、電荷分布の速度及び均一性が低下する。特に、約1Vの電場では、水

の加水分解によるガスの発生をもたらす半電池反応が、次の如く極性により対電極で起る：

電極	反応	標準電位
陰極	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828V
陽極	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	-1.229V

これらの反応によって生じた水素と酸素のガスは気泡を形成し、それらは窓として用いられるエレクトロクロミックセルの光学的性質を損なう。



(ここで、x は、典型的には約0.5 までである)。上の右側に書いた対電極での水の加水分解の代わりに、酸化タングステンのエレクトロクロミック転移に呼応した均衡半電池反応は金属格子対電極の金属の酸化又は還元であり、それは、気泡を形成して装置の光学的品質を低下させるガスを生じない。

【0007】多くの重合体をエレクトロクロミック透明体のポリ電解質として用いるため試験した。最も成功した重合体はアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(AMP S)単量体を基にしたものであった。これらの重合体は上昇させた温度で加水分解し、ポリアクリル酸及びジメチルタウリンになり、それは水に対し非常に低い溶解度を有する両性イオンである。時間と共に重合体から析出し、ポリ(AMP S)のシートは90℃で5日間で完全に不透明になる。AMP Sとビニルスルホン酸単量体から共重合体が作られている。これらの共重合体は不安定で、加水分解及び酸化によって劣化し、上昇させた温度では時間と共にひどく変色して不透明になる。共重合体はヒドロキシエチルアクリレートとAMP S単量体からも製造されてきた。これらの共重合体は加水分解し、脱水してアルケンを形成する。ポリスチレンスルホン酸(PSSA)も重合体電解質として使用するために試験されてきた。この重合体は、ベンジル性水素が存在するため酸化に対し不安定である。加熱するとこの重合体は低分子量ケトン、ジケトン、及びキノンを形成する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、気泡を発生する望ましくない反応を生じない低い印加電圧で装置が作動することができるように補足的構造を用い、それによって窓或は鏡の如き繰り返し反転使用するのに適した迅速なエレクトロクロミックスイッチングを有するエレクトロクロミック装置を与える。本発明の固相エレクトロクロミック装置は、固体重合体プロトン伝導性電解質と一緒に、気泡を形成しない深い変色のスイッチングサイクルを達成することができる酸化タングステン・

\*【0006】対電極として金属網を使用することは米国特許第4,768,865号明細書に記載されている(その記載は参考のためここに入れてある)。そこに記載された発明は、大きな表面積に亘って均一な迅速な電荷分布を与え、一層低い電位で均衡半電池反応に関与しながら透明性を与えている。その電位は、さもないれば次の反応に従って起きる水の電解及び同時に起きるガスの発生を防止する：

20

30

40

50

ブルシアンブルー複合体を有する。この構造によってエレクトロクロミック層は同時に着色及び消色の両方を起こすことができる。本発明の本質はプロトン伝導性固体重合体電解質と、ブルシアンブルー対電極とを組合せていることである。

【0009】本発明は、更にビニルスルホン酸ナトリウムとN-ビニル-2-ピロリジノンとを共重合させることにより、エレクトロクロミック透明体に用いるための安定なプロトン伝導性重合体電解質を与える。他の適当なプロトン伝導性重合体電解質は、ビニルスルホン酸ナトリウムと、N-ビニル-2-ピロリジノン及びスチレンスルホン酸ナトリウムとを共重合させて三元重合体を形成することにより製造することができる。更に、本発明の共重合体は、紫外線を必要とする単独重合反応とは対照的に、遊離ラジカル重合により合成することができる。

【0010】本発明は、ヘキサシアノ鉄酸(II)インジウム(III)、ヘキサシアノ鉄酸(II)ガドリニウム(III)、及びヘキサシアノ鉄酸(II)ガリウム(III)の如きフィルムを用いた別の透明補足対電極も与える。そのようなフィルムは、透明補足対電極として用いられる、特に酸化タングステン作動電極及びプロトン伝導性重合体電解質を有するエレクトロクロミック装置で用いられる、酸化錫被覆ガラス基体の如き伝導性被覆の上に電気メッキにより形成される。

【0011】本発明は、広い表面積に亘り均一で迅速な電荷分布を確実に与えながら透明性を与える伝導性金属網対電極で、その金属格子がないと高い電圧で起きる水の電解及びそれと同時に起きるガス発生を防ぐのに十分な低い電圧で均衡した半電池反応を行なうことができる対電極により、正及び負の約1.0 Vより低い印加電位で、夫々完全に暗化及び消色する透明エレクトロクロミックセルも与える。金属格子はアクリルアミドプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体と接触し、酸性重合体電解質との付着を促進する。本発明の共重合体は重合体電解質として用いてもよい。

【0012】〔好ましい態様についての記載〕本発明の好ましい態様として、エレクトロクロミックセルは二つの透明ガラス基体を有する透明積層体である。セルの一つの電極は、導電性フィルム、好ましくは約25Ω/スクエア以下の固有抵抗を有する酸化錫で被覆された一枚のガラス基体からなる。エレクトロクロミックフィルム、好ましくは酸化タングステン、好ましくは蒸着又はスパッタリングにより約1000～4000Åの好ましい厚さまで導電性フィルムの上に付着される。

【0013】一つの好ましい態様として、第二ガラス基体は、被覆していないガラスであるのが好ましい。対電極を形成するため、金属格子を第二ガラス基体に隣接して配置する。格子に好ましい金属は銅である。最適光学的性質のためには、銅格子は、約0.0635mm(0.0025in)程度の線幅で、1cm当たり約8本の線(1in当たり約20本)の線間隔を有する。金属格子状模様は四角又は矩形でよいが、米国特許第4,772,760号明細書(その記載は参考のためここに入れてある)に記載されているように最適光学的性質のためには互いに接続した円の模様であるのが好ましく、電着により形成されるのが好ましい。エレクトロクロミックフィルム/導電性フィルム被覆ガラス板と、隣接した金属格子対電極を有する被覆されていないガラス板は、約0.76mm(約0.030in)間隔が開いているのが好ましい。この間隙中には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)の単独重合体及びAMPSとビニルスルホン酸との共重合体の如き当分野で知られたイオン伝導性重合体が配置されていてもよい。好ましくは、金属格子対電極は、重合体と被覆されていないガラス基体との界面の所にあるイオン伝導性重合体中に埋められている。エレクトロクロミックへの電気的接続は母線(bus bar)によって行われるのが好ましく、一方金属格子対電極への接続は直接行われるのが好ましい。本発明による酸性重合体電解質と金属格子との間の接着を改良するため、金属格子をアクリルアミドプロパンスルホン酸とアクリル酸との、好ましくは約3:1のモル比の共重合体からなる下塗り剤で被覆する。共重合体は遊離ラジカル重合によって製造され、格子にその溶液を適用する。溶媒を蒸発させた後、下塗りした格\*

#### 単量体

N-ビニル-2-ピロリジノン  
t-ブチルビニルエーテル  
ブチルビニルエーテル  
エチルビニルエーテル  
イソプロピルビニルエーテル  
シクロヘキシルビニルエーテル  
イソブチレン

【0015】ビニルスルホン酸のフッ化スルホン誘導体:



をモノマーとして用いた場合、得られる共重合体は更

\*子を、好ましくは58～62の相対湿度で平衡にした後重合体電解質へ積層する。本発明のアクリルアミドプロパンスルホン酸/アクリル酸共重合体自身も重合体電解質である。

【0014】ポリビニルスルホン酸(PVSA)は、広い温度範囲に亘って伝導度が高いためエレクトロクロミック装置に用いるのに極めて望ましい重合体である。しかし、この重合体をエレクトロクロミック装置に用いることは、上昇させた温度で酸化安定性が悪いため行われていなかった。重合体が製造される単量体、ビニルスルホン酸(VSA)又はビニルスルホン酸ナトリウム(SVSA)は、既知のスルホン酸官能性単量体の中で最も低い当量(108g/モル)を有する。その重合体の伝導度は水分含有量及び温度により $0.001 \sim 0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の範囲にある。この伝導度はエレクトロクロミックセルで通常必要とされるものより実際に高い。しかし、ポリビニルスルホン酸は加熱でひどく変色し、結局短時間で黒色に変化する。分光光度計分析により、この変色は重合体中の共役により惹き起こされることが示されている。上昇させた温度でのひどい変色を起こさないようにしながら、希望の低当量のポリビニルスルホン酸を用いる方法は、強く交互になった共重合体を生ずる単量体とビニルスルホン酸又はそのナトリウム塩とを共重合することにより、本発明により開発された。Q-e方式(Qは共鳴安定性、eは分極性、kは速度定数である)を用いて、単量体に対するQ及びeの値、反応性比、及び $r_1 r_2$ は次のように計算することができる:

$$r_1 r_2 = \exp \{ -(e_1 - e_2)^2 \}$$

ここで  $r_1 = k_{11} / k_{12} = Q_1 / Q_2 \exp \{ -e_1(e_1 - e_2) \}$

もし $r_1 r_2 = 0$ であるならば、共重合体は交互になるであろう。もし $r_1 r_2 = 1$ であるならば、重合体はランダム共重合体になるであろう。もし $r_1 r_2 > 1$ であるならば、重合体はブロック共重合体になるであろう。従って、 $r_1 r_2$ が0に近くなる程、交互になる傾向は強くなる。従って、ビニルスルホン酸ナトリウムを用いて交互共重合体を形成するのに次の単量体が選択された:

【表1】

モノマー	$r_1 r_2$
ナトリウムVSA	0.064
ナトリウムVSA	0.068
ナトリウムVSA	0.205
ナトリウムVSA	0.220
ナトリウムVSA	0.154
ナトリウムVSA	0.075
ナトリウムVSA	0.350

に一層強く交互になるであろう。フッ化スルホン基は、共重合後スルホン酸基に転化することができる。フッ化エテンスルホン酸は、過剰のフッ化カリウムと塩化クロロエタンスルホン酸とを反応させることにより製造

することができる。次の表は、フッ化ビニルスルホンと反応される種々の単量体の $r_1 r_2$ 値を列挙している。\*【表2】

単量体	モノマー	$r_1 r_2$
ビニルピロリジノン	フッ化エテンスルホン	$1.35 \times 10^{-4}$
t-ブチルビニルエーテル	フッ化エテンスルホン	$1.5 \times 10^{-4}$
ブチルビニルエーテル	フッ化エテンスルホン	$1.27 \times 10^{-3}$
エチルビニルエーテル	フッ化エテンスルホン	$1.46 \times 10^{-3}$
イソプロピルビニルエーテル	フッ化エテンスルホン	$6.98 \times 10^{-4}$
シクロヘキシルビニルエーテル	フッ化エテンスルホン	$1.8 \times 10^{-4}$
イソブチレン	フッ化エテンスルホン	$4.1 \times 10^{-3}$

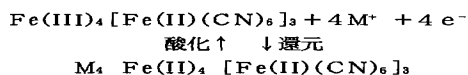
【0016】これら共重合体の安定性の一例として、0.3mm(12ミル)として製造したビニルスルホン酸とビニルピロリジノンとの2.0/1.0(モル比)共重合体を、2枚のガラスの間に積層し、密封し、90℃に1000時間曝した。最初の光透過率は87%であった。90℃で1000時間後、それは73%に低下した。同様にN-ビニル-2-ピロリジノンとポリビニルスルホン酸との2.0/1.0(モル比)混合物を12ミルの厚さのシートに作り、ガラスの間に積層した。90℃で24時間後、光透過率は49%へ低下した。1000時間後、光透過率は49%のままであった。酸に対するピロリジノン環の安定性は優れており、共重合体に環開裂の兆候はない。

【0017】これらの共重合体をエレクトロクロミック透明体のためのポリ電解質として用いることができる。伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の範囲である。それらは、酸化タングステン及びプルシアンブルーの如きエレクトロクロミックフィルムにナフィオン(Nafion)(登録商標名)の如き過フッ素化スルホン酸重合体を接着するための下地剤として用いることもできる。

【0018】ビニルスルホン酸/ビニルピロリジノン共重合体は、90℃位の高い温度でも酸化タングステンを溶解しない。それらは熱可塑性シートに注塑することができる。これらの重合体を用いて製造された積層体は、慣用的オートクレープ法で製造することができる。

【0019】好ましいプロトン伝導性共重合体はビニルスルホン酸/ビニルピロリジノンの二元共重合体及びビニルピロリジノンとビニルスルホン酸ナトリウム及びスチレンスルホン酸ナトリウムとの三元重合体である。好ましくは金属格子対電極は、重合体と未被覆ガラス基体との界面の所にあるプロトン伝導性重合体中に埋められている。エレクトロクロミックフィルムに対する電気的結合は、母線によって行われるのが好ましく、金属格子対電極への接続は直接行われるのが好ましい。

【0020】本発明によるセル電圧は、気泡を形成するガスの発生を伴う次の水の電解反応を起こさないように充分低いものである：



電極 反応 標準電位  
陽極  $2 \text{H}_2 \text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$  -1.229 V  
陰極  $2 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$  -0.828 V  
その代わり、金属格子対電極は、一層低い絶対電位で両方の半電池反応を均衡させるのに関与する。銅格子対電極については、次の均衡した半電池反応が代わりに起きる：

電極	反応	標準電位
陽極	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0.521 V
	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	-0.153 V
陰極	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153 V
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521 V

【0021】本発明の他の好ましい態様として、第二ガラス基体も伝導性フィルム、好ましくは酸化錫で被覆されているのが好ましい。補足的エレクトロクロミックフィルム、好ましくはプルシアンブルーを伝導性フィルムの上に付着させ、好ましくは犠牲陽極メッキ法により、好ましくは1500~5000Åの厚さに付着させる。

【0022】エレクトロクロミックフィルム/伝導性フィルム被覆ガラス板は約0.76mm(約0.030in)離されているのが好ましい。この間隙中には、本発明によるイオン伝導性材料、プロトン伝導性重合体が配置される。好ましいプロトン伝導性重合体には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の単独重合体及びビニルスルホン酸とビニルピロリドンとの共重合体、同様にポリ(スチレンスルホン酸)、ポリビニルスルホン酸及びナフィオン(Nafion)(登録商標名)フッ素化共重合体が含まれる。

【0023】本発明によるセル電圧は、気泡を形成するガスの発生を伴う次の水の電解反応を起こさないように充分低いものである：

電極 反応 標準電位  
陽極  $2 \text{H}_2 \text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$  -1.229 V  
陰極  $2 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$  -0.828 V  
その代わり、プルシアンブルー対電極は、次の如き均衡半電池反応に関与する。

(式中、 $M^+$  は  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  又は  $Cs^+$  イオンにすることができ、 $M^+$  は  $H^+$  を含んでもよい。 $H^+$  は種々の価陽イオンの中で最も大きな易動性を有することは一般に知られている。しかし、プルシアンブルーとプロトンとの非相容性が既に溶液で広く示されており、固相では相容性は示されていない。固相でのプルシアンブルーとプロトンとの相容性が本発明では必須である。この相容性はエレクトロクロミック技術の対策可能性の範囲を広げる。

【0024】25Ω/スクエアーの面抵抗を有する酸化錫被覆ガラス〔NE SA (登録商標名) 被覆ガラス、PPG インドストリーズ社(Industries, Inc.)の製品〕を作動電極として用いた。酸化錫被覆ガラス基体(5.1×7.6×0.5cm<sup>3</sup>及び12.5×17.8×0.5cm<sup>3</sup>)を、マジソン・ケミカル社(Madison Chemical Co.)からのダート(Dart)210 クリーナーの水溶液中で15分間超音波にかけて予め清浄にした。実際の清浄化用溶液は濃厚液を蒸留水でpH=3.0 に希釈して調製した。超音波清浄化中、浴を60℃の温度に加熱した。清浄化後、基体を蒸留水で濯ぎ、次に特別の乾燥N<sub>2</sub> ガスで乾燥した。

【0025】酸化タングステンフィルムを6×10<sup>-6</sup> トールで始まる抵抗加熱蒸着により形成した。源の材料はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆タングステンポートに入れたWO<sub>3</sub> 粉末(純度>99.9%、Li タングステン・コーポレーション)であった。次に基体をアルゴンイオンスパッタリングにより予め清浄にした。基体の余熱は行わなかった。WO<sub>3</sub>・γ・m H<sub>2</sub> O フィルムの厚さは石英結晶モニターにより3700±500 Å に調節した。フィルムの厚さの制御は、As コープ [オングルトローム・テクノロジー社] を用いた多重ビーム干渉に基づいている。単色CuのKα入射放射線を用いた理学回折計(型D-2655)によるX線回折分析では、全てのフィルムが結晶性を欠いていることが示されていた。導電性銅母線を酸化タングステン被覆表面の両側に適用とした。

【0026】伝導性ガラスの上にプルシアンブルーを形成するのに二つの方法を用いることができる。小さいセルの場合、従来技術で示されている電気メッキ法を用いることができる。溶液は5.0mMのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O及び5.0mMのK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含んでいる。NE SAガラスにプルシアンブルーを附着させるのに約5分かかった。しかし、この電気化学的方法是、伝導性基体を横切る電位の低下を伴う不均一なフィルム厚さのため、大きな面積に互ってプルシアンブルーフィルムを形成するには適切ではない。この欠点を解決するために矢野その他により開示された均一無電解メッキ法は、通常その電気メッキ法により同じ量のプルシアンブルーを成長させるのに約4~5時間かかる。その無電解法はメッキ速度を増大するように本発明により改良され、被覆時間は電気メッキ法の時間に匹敵するものになっている。本発明の改良メッキで用いられる溶液は、5.0mMのFeCl<sub>3</sub>・

10 6H<sub>2</sub>O、5.0mMのK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>及び2.5mMのH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>を含んでいる。この改良した方法は、基体浸漬中伝導性ガラス基体上に伝導性母線系を組み込んでおり、それによって瞬間的酸化還元反応により付着速度が増大する。この迅速な付着はプルシアンブルーを形成するのに約10分しかかからない。プルシアンブルーフィルムの厚さは好ましくは1,500~5,000 Åであり、浸漬時間により調節される。単色CuのKα入射放射線を用いた理学回折計(型D-2655)によるX線回折分析では、全てのフィルムが結晶性であることを示していた。

【0027】好ましい透明電解質は、米国特許第4,375,318号明細書に記載されている電解質重合方法により製造されたポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)である。その重合体電解質の室温イオン伝導度は、約10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>であると推定されている。好ましいイオン伝導性重合体シートは、ルカビナ(Rukavin a)その他による1989年11月24日に出願された係属中の米国特許出願 Serial No. 07/440,832に記載されている(それらの記載は参考のためここに入れてある)。

20 【0028】2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の単独重合体は次のようにして製造された。65.51gのAMP S単量体〔ルブリゾル社(Lubrizol Corp.)〕70.00gの脱イオン水、及び0.49gのテトラエチレングリコールジアクリレート〔サルトマー社(Sartomer Co.)〕を磁気攪拌器付きフラスコへ入れた。混合物を水銀柱27inで15分間減圧にした。その後0.12gの20%ベンゾインメチルエーテル〔ポリサイエンシズ社(Polysciences, Inc.)〕を添加し、完全に混合した。混合中、フラスコを再び真空にし、水銀柱27inに維持した。混合が終わった時、窒素ガスをフラスコへ導入し、真空に置き換えた。単量体混合物を、ガラス型中の2枚のプラスチック剥離フィルムの間に注型した。両側をUVランプに曝すことにより硬化を達成した。UVスペクトルのピークは360~390 nmであった。UVランプの下を水平に移動する間、一方の側のガラス注型用型の露出は平均3500±200mJ/cm<sup>2</sup>であった。各側を3分間露出した。ガラス支持注型用型からシートを取り出した後、一方の剥離層を剥がして調整を開始した。調整は23℃である室温で約58%の相対湿度に調節された部屋で行われた。シートが充分乾燥(非粘稠性)されたならば、残りの剥離層も剥がした。次に形の崩れない重合体シートを、AMP S単量体に対し3.50モル比の水である希望の水分含有量に平衡させ。これは室温で約10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>のイオン伝導度に相当している。セルを組立る前に酸化タングステン電極に予めプロトンを付与した。この付与は0.1 NのHClを含有する酸性溶液で行われた。0.1 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流を用いて酸化タングステン電極を帯電即ち陰極化した。酸化タングステン薄膜中に適切な量のプロトンを入れるのに約4分かかった。次に青色のタングステンブロンズ、HxWO<sub>3</sub>・γ、を蒸留水で濯ぎ、N<sub>2</sub>中で

乾燥した。プルシアンブルー及び $\text{Hx WO}_3\text{-y}$ 電極をプロトン伝導性重合体電解質と一緒に積層した。

【0029】作動対電極をプロトン伝導性重合体電解質の層と一緒に積層した。重合体電解質は約0.76mm(30ミル)に注型されていた。調整で約15%収縮した。積層工程は150psiの圧力及び93℃の温度のオートクレーブ中で1時間行なった。

【0030】セルの着色及び消色は、例えば、カイスリー(Keithley)電圧／電流源、型228Aを用いて一定の直流電圧を印加することにより行われた。透過率、電流、及びセル電圧のドリフトを記録した。着色及び消色中の光学的透過率の変化をカレイ(Cary)-14、分光光度計で550nmで測定し、プロトン伝導性重合体電解質とプルシアンブルーとの相容性を確認した。

【0031】本発明の他の目的は、プロトン伝導性重合体電解質を用いたエレクトロクロミックセルで用いるためのプルシアンブルー(PB)の代替物を与えることである。PBは高速光学的応答及び $\text{WO}_3$ の色に対する良好な整合の如き補足的電極として幾つかの利点を有するが、それは幾つかの限界も有する。それら限界の中には、消色状態及び約50℃より高い温度での熱的消色の安定性が悪いことがある。別の限界は、補足的エレクトロクロミックセルで起きることがある光学的不整合であり、残留着色をもたらすセル中の電気化学的不均衡のために最適の消色又は暗化状態を得ることができないことである。更に、プルシアンブルーは、陰極的に暗化する電極をエレクトロクロミックセルの構成前に予め帯電させなければならない。

【0032】本発明の特徴は、プロトン伝導性重合体電解質を用いた $\text{WO}_3$ 系エレクトロクロミック装置の対電極としての有用性を維持しながら、PB構造体 $[\text{M}^1]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の $\text{M}^1$ イオンを、PBの安定性に影響を与える他の金属イオンで置き換えることである。 $\text{In}^{3+}$ で置き換えることにより、ヘキサシアノ鉄酸(II)インジウム(III)、 $\text{InHCF}$ 、は $\text{KNO}_3$ 水溶液中で電気化学的に安定になることが見出されている。 $\text{InHCF}$ は、消色状態では透明であり、還元状態では明るい黄色である。 $\text{InHCF}$ の着色効率が低いことは有利である。 $\text{WO}_3$ 及び $\text{InHCF}$ から誘導されたエレクトロクロミックセルの消色状態は、PBの場合に見られるような $\text{InHCF}$ の容量によって限定されることはない。 $\text{InHCF}$ の第二の利点は、 $\text{WO}_3$ 及び $\text{InHCF}$ を用いたセルでは、 $\text{WO}_3$ は電気化学的に消色した系を形成するのに予め帯電する必要はないことである。 $\text{In}^{3+}$ は、透明対電極を形成するのにPB構造体中に置換することができる唯一の三価金属イオンではない。ガリウム、ガドリニウム、及び唯一つの酸化還元状態を取ることができる他の金属イオンが、透明対電極として用いることができる透明フィルムを形成することができる。

【0033】

【実施例】本発明は次の実施例の記述から更によく理解されるであろう：

#### 実施例1

二つのガラスセル部材を用いて透明エレクトロクロミックセルを作った。両方のガラス基体は、 $25\Omega/\text{スクエアー}$ の固有抵抗を有する酸化錫膜で被覆された3mm厚の透明フロート法ガラスであった。導電性酸化錫被覆ガラス部材は電極として働き、周囲に銀フリット母線が適用された。エレクトロクロミック酸化タングステンフィルム、 $\text{WO}_3\text{-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (式中、 $m$ は水和の程度を表し、 $y$ は不足酸素を表す)が、約 $4 \times 10^{-6}$ トールの初期真空室圧力で抵抗加熱蒸発により一方の導電性酸化錫フィルムの上に蒸着された。エレクトロクロミック酸化タングステンフィルムは、約4000Åの厚さに付着された。プルシアンブルーのフィルムを、電気化学的付着により他方の酸化錫被覆ガラス基体上に付着させた。

【0034】 $3.5\text{cm} \times 4.0\text{cm}$ の可視画面の大きさで、 $\pm 1.0$ 及び $\pm 1.5\text{V}$ で繰り返すことにより室温で少なくとも20,000サイクルの電気化学的安定性が達成された。消色中550nmでの初期透過率は約30秒で8%から52%になり、暗化中約15秒で52%から8%に減少した。この迅速なエレクトロクロミックスイッチングは、予めプロトンを導入した酸化タングステン( $\text{Hx WO}_3$ )・プルシアンブルー複合体及び3.50の水対AMP S単量体モル比を有するプロトン伝導性ポリAMP S電解質を用いて達成された。この装置は、サイクルを繰り返しても気泡を発生することなく深い変色のスイッチングを行うことができた。導電性ガラス/ $\text{Hx WO}_3\text{-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ /固体重合体電解質/プルシアンブルー/導電性ガラス(今後 $\text{Hx WO}_3\text{-y}$ /ポリAMP S/PBと呼ぶ)のエレクトロクロミック透明性は、補足的電気化学性に基づいている。

【0035】上記セルは、 $\pm 1.0\text{V}$ の電圧で1,000連続サイクルが終わった時、残留着色(変色)を生じた。変色は5,140サイクルが終わった時非常に明確になった。それにも拘わらず消色状態の透過率の低下は一層高い電圧( $\pm 1.5\text{V}$ )を印加することにより完全に回復された。別の試料を、伝導性ガラス上の多孔質ゾル・ゲル被覆中にプルシアンブルーを導入することにより変性したプルシアンブルー電極を用いて製造した。そのゾル・ゲルはヨルダス(Yoldas)による米国特許第3,941,719号明細書(その記載は参考のためここに入れてある)により、伝導性ガラス上に2000rpmで30秒間回転被覆することにより形成された。これは $\pm 1.0\text{V}$ の印加電圧で6,090連続サイクルの後、変色を示した。この場合も消色状態の透過率の低下は、一層高い電圧( $\pm 1.5\text{V}$ )を印加することにより完全に回復された。ゾル・ゲル被覆は装置の予想寿命を向上させているが、それは恐らくゾル・ゲル被覆がプルシアンブルーと伝導性ガラスとの間の接着を改良しているからであろう。

50 【0036】実施例2



11.5cm×15.5cmの大きさの可視画面（有効面積＝180cm<sup>2</sup>）の規模の大きなエレクトロクロミック装置の場合、プルシアンブルーフィルムを形成するのに電気化学的フィルム付着法は不適切である。酸化タングステン／プルシアンブルーに基づくエレクトロクロミック窓は5in×7inの大きさ（有効面積＝180cm<sup>2</sup>）まで大きくされた。プルシアンブルーは、還元剤を用いた修正犠牲陽極法により酸化錫被覆ガラス〔サンゲート（Sungate）（登録商標名）300、PPGインダストリーズ社からのガラス〕上に付着させた。プルシアンブルー電極を蒸留水で濯ぎ、窒素で乾燥してから使用した。酸化タングステン薄膜を、真空蒸着により酸化錫被覆基体〔PPGインダストリーズ社からのNESAガラス〕上に被覆した。エレクトロクロミックセルを実施例1と同様に製造した。

【0037】暗化及び消色サイクルで両方共1分以内に低電圧（±0.7V）で全てのセルが切り替わった。循環定電位スイッチング中の透過率及び電流が最初の3サイ

ススイッチングによる更新効果

室温、スイッチング(550nmでの透過率%)

構成／サイクル数	N=1	N=1,000	N=10,000
第三電極無し	55⇔4	40⇔6	28⇔9
第三電極有り	58⇔5	56⇔8	55⇔11

#### 【0039】実施例4

この実施例では、第三電極を用いずに消色状態透過率の安定化を達成した。これは、HxWO<sub>3</sub>電極に整合するように荷電容量を一層よく制御したプルシアンブルー電極を形成することにより行うことができる。プルシアンブルー電極の容量は、付着期間中電極を通過するクーロン数を計量することにより制御することができる。180cm<sup>2</sup>の有効面積を持つプルシアンブルーを、30Ω/スクエアの面積抵抗率を有する酸化錫伝導性基体上に形成した。メッキ溶液は、20mMのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O及び20mMのK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含んでいた。1mm直径の銀線を犠牲陽極として用い、プルシアンブルーの付着を行わせた。露出した長さは2.54cmであった。通したクーロン数は2.00に調節された。この方法を約7分間行なった。エレクトロクロミックセルを、3.50の水対AMPS単量体モル比を有するプロトン伝導性ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）重合体電解質と、前に記載したやり方で積層した。

【0040】HxWO<sub>3</sub>/重合体電解質／プルシアンブルーに基づく180cm<sup>2</sup>の有効面積を有するこのセルを、一定の電圧及び時間間隔で20,000サイクルより多く変化させた（暗化：1.2V、30秒、消色：-0.6V、60秒）。第3図は、室温で単位面積当たりの注入／注出電荷に対し550nmで初期光学的密度変化をプロットしたものである。装置の着色効率率は傾斜から計算され、75.8cm<sup>3</sup>/Cであった。第4図は550nmでの20,000サイクルを越える透過率変化及び通過電荷を示している。最初は550nmでのセル透過率は30秒で55%から3%に低下し、60秒で3%

\*クルについて180cm<sup>2</sup>の有効面積について第2図に与えられている。電圧はプルシアンブルー電極と酸化タングステン電極との間の電位差であり、暗化に対しては+0.7V、消色に対しては-0.7Vであった。消色中550nmでの透過率は約1分で5%から55%になり、暗化中約45秒で55%から5%に減少した。

#### 【0038】実施例3

室温でのセルの性能の安定化を、第三電極、白金線を用いて、消色状態透過率の変動を阻止及び更新することにより達成した。性能は交互変換サイクル／更新操作で室温で少なくとも10,000サイクルに対して安定化することができた。これは、サイクル期間に続いてプルシアンブルーと白金電極を間欠的に帯電させることにより行われた。再活性化工程は、白金電極とプルシアンブルー電極との間に直流2.0Vの維持バイアスを必要とした。第三電極を用いた場合及び用いない場合について行われたセルの550nmでの透過率変化の比較を下に要約する。

ススイッチングによる更新効果

室温、スイッチング(550nmでの透過率%)

構成／サイクル数	N=1	N=1,000	N=10,000
第三電極無し	55⇔4	40⇔6	28⇔9
第三電極有り	58⇔5	56⇔8	55⇔11

から55%から消色した。透過率は同じ電力及び時間間隔で20,000サイクルが終わった時59%から20%に変化した。通過電荷は20,000サイクル期間に互って55%低下した。

#### 【0041】実施例5

二つのガラスセル部材を用いて透明エレクトロクロミックセルを作った。一方のガラス基体は、3mm厚の透明フロート法ガラスであった。他方は25Ω/スクエアの固有抵抗を有する酸化錫膜で被覆された5mm厚のフロート法ガラスであった。導電性酸化錫ガラス部材は電極として働き、周囲に銀フリット母線が適用された。エレクトロクロミック酸化タングステンフィルム、WO<sub>3</sub>・yH<sub>2</sub>O（式中、yは水和の程度を表す）が、約4×10<sup>-8</sup>トルの初期真空室圧力で抵抗加熱蒸発により導電性酸化錫フィルムの上に蒸着された。エレクトロクロミック酸化タングステンフィルムは、約4000Åの厚さに付着された。エレクトロクロミックフィルム／伝導性フィルム被覆ガラス部材を未被覆ガラス部材と平行にブチルゴム隔離材を用いて約0.76mm(0.030in)の間隔で配置した。この密封セル構造体中に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、水、及び有機溶媒からなる重合反応混合物を注入し、それを硬化してイオン伝導性重合体フィルムを形成した。未被覆ガラス基体表面に隣接させて重合体中に、第1図に例示したような1in間隔当たり20本の0.0025in線を有する電着銅角型格子を埋め、それは対電極として働き、次の如くアクリルアミドプロパンスルホン酸／アクリル酸共重合体で予め被覆してあった。664gのアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及び72gのアクリル酸を2088gの蒸留水の中に入れたもの

からなる溶液を調製した。頭部攪拌器を具えた瓶の中でその溶液を窒素で15分間追い出し、次に15分間脱ガスし、然る後、開始剤として3.48gのアゾビスイソブチロニトリルを添加した。溶液を70℃で18時間加熱し、重合を行なった。重合体溶液に3%の表面活性剤、デュポン社からのFC-430、及び濃度を半分に薄めるのに充分な95%エタノールを添加した。重合体溶液をガラス皿に移し、銅格子をその重合体溶液中に浸漬した。被覆した格子を垂直に保持して外囲温度で1時間乾燥し、次に70℃の炉で20分間加熱し、最後に55%相対湿度で平衡させ、然る後、積層した。このようにして形成されたエレクトロクロミックセルは550nmの波長で約70%の光透過率を持っていた。電流を約0.12mA/cm<sup>2</sup>の表面電流密度でセルに印加すると、エレクトロクロミックフィルムは約2分で20%の透過率に暗化した。極性を逆にすると、エレクトロクロミックフィルムは、第7図に例示したように、約2分間でその最初の透過率へ戻った。

#### 【0042】実施例6

3対1のモル比を有するビニルスルホン酸/N-ビニル-2-ピロリジノン共重合体の製造は次の如く行われた。ビニルスルホン酸ナトリウムの25%水溶液を、1.2μガラス繊維/活性炭フィルターに3回通して濾過した。ビニルスルホン酸ナトリウム溶液934.08g部分を35~40℃のロトバック(rotovac)で683.41gへ濃縮した。2リットル瓶中に68.48gのN-ビニル-2-ピロリジノンを入れた。これに、683.41gのビニルスルホン酸ナトリウム溶液を添加した。単量体溶液を混合し、窒素を30分間通した。挿入管、温度計、頭部攪拌器、及び凝縮器を具えた瓶を60℃の水浴中に入れた。攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.5gを添加した。重合反応を21時間続けた。重合体を2500gのメタノールで析出させ、1時間沈降させた。重合体をメタノールで洗浄し、濾過し、真空炉中で60℃で乾燥した。乾燥重合体の10%の水溶液を3091gのアンバーライト(Amberlite)IPA-118Hイオン交換樹脂に添加し、30分間攪拌し、1.5μガラス繊維フィルターを通して真空濾過した、溶液を凍結乾燥又は真空乾燥して共重合体を得た。

#### 【0043】実施例7

この実施例は、実施例6の共重合体を用いたガラス板の積層について記述する。上記共重合体10%水溶液をテフロン被覆平皿中に注型し、35%相対湿度で平衡させ、スルホン酸基1モル当たり1.5モルの水の最終的水分含有量及び12ミルの厚さにした。次に重合体を2枚のガラスの間に入れ、真空密着させ、200°F、200psiのオートクレープで1時間処理した。このやり方で88%の光透過率を有する透明ガラス積層体が製造された。

#### 【0044】実施例8

この実施例は、実施例6の共重合体を下塗り剤として用い、過フッ素化スルホン酸重合体を積層することについて記述する。ナフィオン重合体の0.18mm(7ミル)シー

トを、上記共重合体を95%エタノール中に入れた5%溶液中に浸漬した。その溶液はナフィオン重合体の代わりにガラス基体に適用してもよく、或はナフィオン重合体とガラス基体との両方をその共重合体下塗り剤で被覆してもよい。次に積層体を250°F、200psiのオートクレープで1.5時間処理した。

#### 【0045】実施例9

12.7×17.8cm(5in×7in)の大きさのエレクトロクロミックセルを、ナフィオン重合体のための下塗り剤として実施例6の共重合体を用いて製造した。実施例8に記載した方法を用いてエレクトロクロミック透明体を製造した。ポリ電解質を35%相対湿度で調整した。エレクトロクロミックセルは30秒で光透過率(550nm)が40%から11%に暗化し、10秒で40%に戻った。暗化電圧は0.4Vであり、消色電圧は0.5Vであった。暗化状態で90℃にセルを3時間曝した後、そのセルは30秒で45%から13%に暗化し、10秒で45%に戻った。

#### 【0046】実施例10

実施例9と同じ大きさのエレクトロクロミックセルを、次の如く中間層/ポリ電解質として4.25/1.0モル比の共重合体を用いて製造した。実施例7に記載した方法を用いてエレクトロクロミック透明体を製造した。ポリ電解質を30%相対湿度で調整した。エレクトロクロミックセルは30秒で27%から9%に暗化し、10秒で27%に戻った。暗化電圧は0.4Vであり、消色電圧は0.5Vであった。90℃で3時間の後、そのセルは30%から11%に室温で切り替わった。暗化時間は30秒で、消色時間は30秒であった。

#### 【0047】実施例11

InHCFの製造を、伝導性酸化錫被覆ガラス基体上で行なった。NESEA酸化錫被覆ガラス(PPGインダストリーズ社の製品)を(4 3/4"×8")の大きさに切断し、ダート210洗剤を含む浴の中で超音波により約65℃(150°F)で15分間清浄化し、脱イオンH<sub>2</sub>Oで濯ぎ、N<sub>2</sub>で乾燥し、濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に5分間浸漬し、次に流水で濯ぎ、脱イオンH<sub>2</sub>O及び蒸留H<sub>2</sub>Oで濯いだ。基体を乾燥した後、その板の周りに矩形のCuテープ母線を配置し、その母線をテフロンテープによりメッキ溶液から保護した。メッキ溶液は、0.02MのInCl<sub>3</sub>、0.02MのK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>、0.5MのKCl、及び0.01MのHClを含んでいた。伝導性基体に接続した銀線を犠牲陽極として用い、InHCFを付着させた。希望のエレクトロクロミック活性を得るのに有用なInHCFフィルムの厚さ範囲では、InHCFフィルムは還元状態で透明であり、電気化学的酸化で明るい黄色に変わる。エレクトロクロミックセルは、種々のプロトン伝導性重合体電解質と積層することができる。

【0048】InHCFの付着速度は、メッキ溶液に曝す銀線の表面積に依存する。メッキ溶液によるAgの腐食は、電子を外部回路を通してNESEA被覆基体へ流

し、そこでフェリシアン化物がフェロシアン化物に還元される。不溶性インジウム・フェロシアン化物錯体が形成され、NE SA被覆電極上に析出する。InHCFが電子伝導性であるため、フィルムは基体へ電子が更に供給されるに従って成長し続ける。一般に最良のフィルムは、比較的薄いフィルムが最初ゆっくり成長し、次いで適切なクーロン数が通過してしまうまで一層迅速に付着した時に形成される。

【0049】InHCF/WO<sub>3</sub> エレクトロクロミック構造体の最初の試験は、次の構成：NE SA/InHCF(XC)/ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) ([H<sub>2</sub>O])/[R-SO<sub>3</sub>H]=3.5/1/WO<sub>3</sub>/NE SA [ここで、XはInHCFの付着中通過した電荷のクーロン数である (NE SAはPPGインダストリーズ社の登録商標名である)] を持つセルを用いて行われた。深い光学的スイッチング(550nm) T% > 45%を得るために、少なくとも41ミリクーロン/cm<sup>2</sup>の電荷を付着中に通した。エレクトロクロミックセルの反復電解電流計による測定は、暗化段階に対し-1.45 V、消色に対し0.8 Vの電圧安全限界を示していた。V<sub>d</sub> = -1.2 V及びV<sub>b</sub> = 0.8 Vを用いて、NE SA/InHCF(9C)/ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)/WO<sub>3</sub>/NE SAセルは、68% Tから20% T (2.49 C、550nm)の変化に120秒を必要とし、等量のクーロン数が通過するのに消色段階は80秒を必要とした。消色応答は迅速であった。なぜなら、光学的変化の98%は最初の20秒以内で行われたからである。

【0050】InHCF/WO<sub>3</sub>系の反復応答は、3000~6000サイクルの間の所では安定であり、その点では、第5図に示したように、暗化状態の透過率は幾らか高く、通過電荷クーロン数は幾らか減少した。セルの光学的及び帯電容量の低下は不可逆的であるようには見えず、むしろ速度論的効果があった。なぜなら、用いられる暗化時間を長くすると、セルの最初の特性を回復することができるからである。セルを完全に暗くするのに必要な時間は、セルに加えられるサイクル数の関数として増大する。InHCF、WO<sub>3</sub>、及び固体プロトン伝導性電解質から製造されたエレクトロクロミックセルは、室温で10,000サイクルまでの可逆的エレクトロクロミックスイッチングを示すことが判明した。

#### 【0051】実施例12

ヘキサシアノ鉄酸(II)ガリウム(III)、GaHCF、の透明対電極を実施例11の手順に従って製造した。この例ではGA(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をInCl<sub>3</sub>の代わりに用いた。銀線犠牲陽極を用いて、GaHCFの透明接着性フィルムを伝導性基体の上に形成した。GaHCFフィルムをWO<sub>3</sub>と固体重合体電解質と一緒に積層すると、良好なスイッチング特性を示すエレクトロクロミックセルが形成された。

#### 【0052】実施例13

この実施例では、実施例11に記載したメッキ溶液でGdCl<sub>3</sub>をInCl<sub>3</sub>の代わりに用いた。メッキ溶液は、5.9472gのGdCl<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O及び5.2682gのK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を800ミリリットルの蒸留H<sub>2</sub>O中に溶解して各塩について0.02Mの溶液濃度を与えることにより調製した。溶液はオレンジ色をしていた。実施例11のように薄い膜が付着された。犠牲陽極法を用いることにより伝導性基体上に透明なフィルムが形成された。ヘキサシアノ鉄酸(II)ガドリニウム(III)は電気化学的活性を示し、固体重合体及びWO<sub>3</sub>と組合せると、電気化学的に活性な透明体を与えた。

10

20

【0053】プルシアンブルー構造体 [M<sup>1</sup>]<sub>4</sub>[M<sup>2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>は、本発明に従い、M<sup>1</sup>を鉄、ガリウム、ルテニウム、アルミニウム、ガドリニウム、インジウム、及び或るランタニド系物の如き種々の金属イオンで置き換えることにより変性してもよく、M<sup>2</sup>を鉄又はルテニウムにしてもよい。同様な構造体 [M<sup>1</sup>]<sub>2</sub>[M<sup>2</sup>(CN)<sub>6</sub>]では、M<sup>1</sup>はニッケル又は銅でもよく、M<sup>2</sup>は鉄又はルテニウムでもよい。

【0054】上の実施例は本発明の特徴の種々の利点を例示するために与えられたものである。上記実施例の幾つかは、酸化タングステンエレクトロクロミックフィルムを用いているが、他のエレクトロクロミック材料を用いてもよく、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属ハロゲン化物、セレン化物、テルル化物、クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、錫酸塩等、特に第B、B及びB族金属の酸化物、硫化物及び錫酸塩、及びランタニド系金属の酸化物及び硫化物、特に酸化タングステンの外に、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化セリウム、錫酸銅、タングステン酸コバルト、種々の金属のモリブデン酸塩、チタン酸塩及びニオブ酸塩の如きものを用いてもよい。短絡で逆転、又は上昇させた温度でのみ有効な他のエレクトロクロミック材料を用いてもよい。

30

40

50

【0055】イオン伝導性層は、リチウムの如き水素以外のイオンに対して透過性であるように選択してもよい。金属網状対電極は、好ましい銅と同様にニッケル又は他の金属又は合金からなっているてもよい。金属網状対電極は、特に望ましい均衡半電池反応、即ち水の電解電位よりも低い電位での反応を与えるために他の材料で被覆されていてもよく、例えば、酸化タングステン又は酸化ニオブで被覆されたニッケルでもよい。対電極を製造するのに電着形成は好ましい方法であるが、許容出来る光学的性質を有する格子を生ずるどのような方法を用いてもよい。エレクトロクロミック材料と接触する電極は、金属網の形でもよく、その場合二つの電極の格子状模様は互いに補足するように、或は特定の光学的性質を

与えるようにデザインされていてもよい。エレクトロクロミックセルの基体部材はどのような適当な透明材料でもよい。

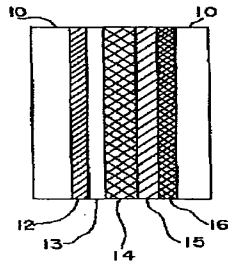
【0056】 補足のエレクトロクロミック材料はプルシアンブルー又はPB類似体自体に限定されるものではない。それは、ポリアニリン・プルシアンブルー又はPB類似体複合体フィルム及びゾル・ゲルプルシアンブルー又はPB類似体複合体フィルムの如きプルシアンブルー又はPB類似体からなる複合体材料からなっているともよい。

【0057】 別のプロトン伝導性重合体は、ルカビナ(Rukavina)その他による1989年11月24日出願された係属中の米国特許出願Serial No. 07/440, 832に記載されている(その記載は参考のためここに入れてある)。積層及び密封されたエレクトロクロミック窓は、グリーンバーグ(Greenberg)その他により1989年9月29日出願された係属中の米国特許出願Serial No. 07/415, 001に従って製造することができる(その記載は参考のためここに入れてある)。本発明の範囲は特許請求の範囲により規定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1図は、二つの透明基体10、透明導電体12、エレクトロクロミック材料13、電解質14、補足エレクト

【図1】



ロクロミック材料15、及び透明導電体16からなるエレクトロクロミック装置の概略的断面図である。

【図2】 第2図は、本発明のエレクトロクロミック装置の循環定電圧スイッチング中の最初の3サイクルの透過率及び電流を示すグラフである。

【図3】 第3図は、本発明のエレクトロクロミック装置の単位面積当たりに注入/注出された電荷に対する550 nmでの初期光学的密度変化を示すグラフである。

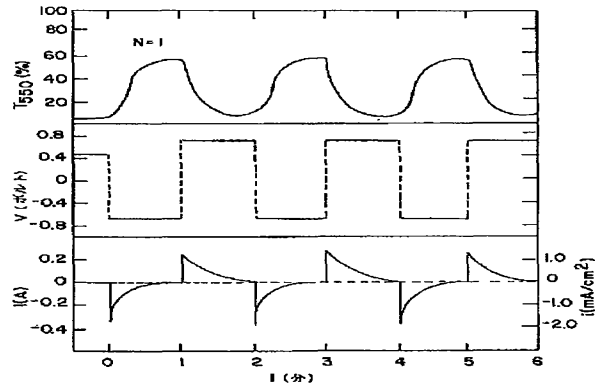
【図4】 第4図は、本発明のエレクトロクロミック装置の20,000サイクル以上での550 nmでの透過率変化及び通過電荷を示すグラフである。

【図5】 第5図は、本発明による酸化タングステンエレクトロクロミックフィルム、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)電解質、及びヘキサシアノ鉄酸インジウム補足対電極を有するエレクトロクロミックセルについてのスイッチングデーターを示すグラフである。

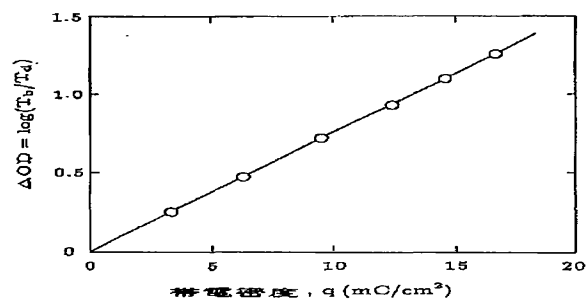
【図6】 第6図は、本発明による電極部材として有用な金属格子の図である。

【図7】 第7図は、本発明によるエレクトロクロミック透明体550 nmでの透過率を暗化及び消色サイクル過程に互っての時間の関数として示したグラフである。

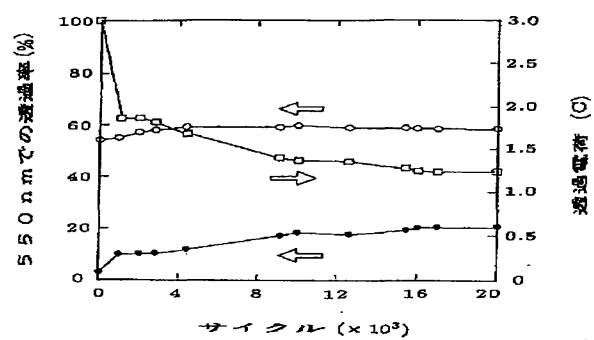
【図2】



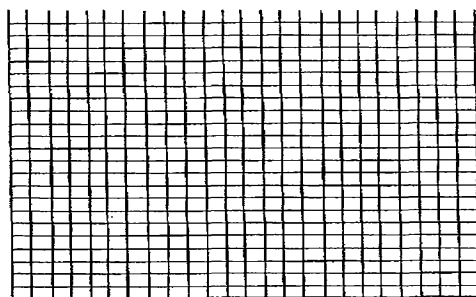
【図3】



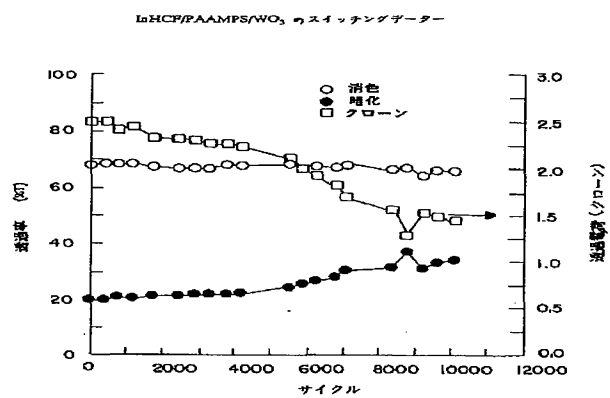
【図4】



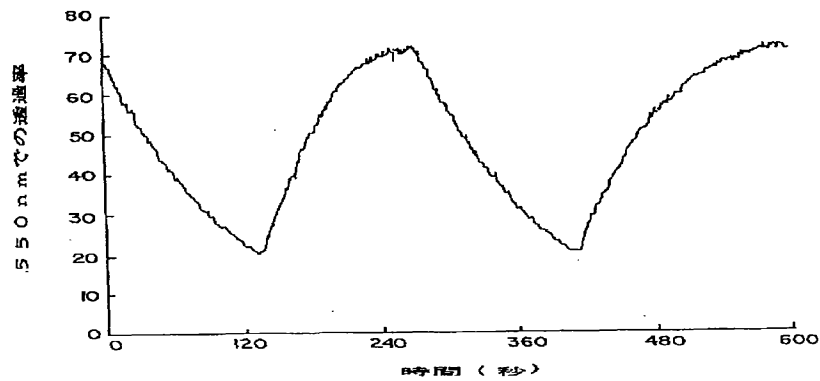
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06		A 7244-5 G		
13/00	5 0 3 B	7244-5 G		
(31) 優先権主張番号	6 3 3 8 9 4		(72) 発明者	トーマス ジョージ ルカピナ
(32) 優先日	1990年12月26日			アメリカ合衆国ペンシルバニア州ロウアー
(33) 優先権主張国	米国 (US)			パレル, ケンタツキー コート 2516
			(72) 発明者	ラルフ アーウィン スピンドラー
				アメリカ合衆国ニューヨーク州イサカ, エ
				ヌ, トリフアマー ロード エム3デュー
				2250